

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-301333

(43)Date of publication of application : 13.11.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/12

G03G 9/13

G03G 15/08

(21)Application number : 09-112614

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : MIZUGUCHI TAKUHIRO

MATSUMURA YASUO

SERIZAWA MANABU

SUWABE MASAOKI

SATO SHUJI

SUMIKURA YASUO

SHOJI TAKESHI

MORIJI HISAO

TOMONAGA JUNICHI

(54) DISPERSION LIQUID OF COLORING AGENT, PRODUCTION OF ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of an electrostatic charge image developing toner excellent in light transmitting property, coloring property, etc.

SOLUTION: This producing method of an electrostatic charge image developing toner includes a process to mix a resin particle dispersion liquid prepared by dispersing resin particles in a water-based medium and a coloring agent dispersion liquid prepared by dispersing a coloring agent so as to aggregate the resin particles and the coloring agent into aggregated particles to obtain a dispersion liquid of aggregated particles, and a process to heat and melt the aggregated particles to produce toner particles. In this method, the coloring agent in the coloring agent dispersion liquid above described has 50 to 300 nm average particle size. The particle size of the coloring agent corresponding to 84% accumulated volume of particles is  $\leq 500$  nm. The dispersion process is preferably carried out by using one of ultrasonic wave dispersing machine or high pressure impact dispersing machine.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3428364

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-301333

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 8 1
9/12		15/06	5 0 7 L
9/13		9/12	
15/05	5 0 7		3 1 1
			3 2 1
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-112614	(71) 出願人	00005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月30日	(72) 発明者	水口 卓裕 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	松村 保雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	芹澤 孝 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 中島 淳 (外4名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色剤分散液、静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 光透過性、着色性等に優れる静電荷像現像用トナーの製造方法の提供。

【解決手段】 樹脂粒子を水系媒体に分散させてなる樹脂粒子分散液と、着色剤を分散させてなる着色剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と該着色剤とを凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、該着色剤分散液における着色剤の平均粒径が50～300nmであり、かつ該着色剤分散液における着色剤の累積体積84%の粒径が500nm以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法である。分散が、超音波分散機及び高圧衝撃式分散機のいずれかを用いて行われる態様等が好ましい。

(2)

特開平10-301333

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液と、着色剤を水系媒体中に分散させてなる着色剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と該着色剤とを凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、該着色剤分散液における着色剤の平均粒径が大きとも350nmであり、かつ該着色剤分散液における着色剤の凝集粒径84%の粒径が大きとも500nmである

ことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 水系媒体が、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤の少なくとも1種を含有してなる請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 着色剤分散液が、超音波分散機及び高圧密装式分散機いずれかを用いて着色剤を水系媒体中に分散させてなる請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 着色剤分散液が、少なくとも2種の着色剤を含んでなる請求項1から3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 樹脂粒子の平均粒径が大きとも1μmである請求項1から4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 凝集粒子が球型剤を含んでなる請求項1から5のいずれかに記載の前記静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 凝集粒子分散液を調製する工程の後、該凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程を更に含む請求項1から6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 キャリアとトナーとを含有する静電荷像現像剤において、前記トナーが請求項8に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項10】 キャリアが、樹脂被覆層を有してなる請求項9に記載の静電荷像現像剤。

【請求項11】 静電荷像担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程、及び静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像用トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法において、該現像剤が、請求項8に記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする画像形成方法。

2

【請求項12】 着色剤を水系媒体に分散させてなる着色剤分散液であって、該着色剤分散液における着色剤の平均粒径が大きとも350nmであり、かつ凝集粒径84%の粒径が大きとも500nmであることを特徴とする着色剤分散液。

【請求項13】 水系媒体が、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤の少なくとも1種を含有してなる請求項12に記載の着色剤分散液。

【請求項14】 分散が、超音波分散機及び高圧密装式分散機のいずれかを用いて行われる請求項12又は13に記載の着色剤分散液。

【請求項15】 少なくとも2種の着色剤を含んでなる請求項12から14のいずれかに記載の着色剤分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光透過性、着色性に優れ、電子写真法等による画像形成の際に好適に用いられる静電荷像現像用トナーを効率的に製造する方法、該方法に好適に用いられる着色剤分散液、該方法により製造される静電荷像現像用トナー、並びに、該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法等のように、静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在電荷の分野で広く利用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、露光工程を経て感光体上に静電荷像を形成し、トナー粒子を含有する現像剤を用いて前記静電荷像を現像し、転写工程、定着工程を経て前記静電荷像が可視化される。

【0003】ところで、前記現像剤とは、トナー粒子及びキャリア粒子を含有してなる二成分系現像剤と、磁性トナー粒子又は非磁性トナー粒子を含有してなる一成分系現像剤とが知られている。前記現像剤におけるトナー粒子は、通常、混練粉砕法により製造される。この混練粉砕法は、熱可塑性樹脂等を原料、帯電制御剤、ワックスなどの鬆型剤と共に溶融混練し、冷却後にこの溶融混練物を微粉砕し、これを分級して所望のトナー粒子を製造する方法である。なお、前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子には、流動性やクリーニング性等を改善する目的で、さらに必要に応じてその表面にさらに無機及び/又は有機の微粒子が添加されたりする。

【0004】前記混練粉砕法により製造されるトナー粒子の場合、通常、その形状は不定型であり、その表面組成は均一でない。使用材料の粉砕性及び粉砕工程の条件により、トナー粒子の形状や表面組成は微妙に変化するものの、意図的にこれを所望の程度に制御することは困難である。また、特に流動性の高い材料を用いて前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子の場合、現像機内での種々の剪断力等の機械力等により、さらに微粉化

(3)

新聞平10-301333

3

されたり、その形状が変化されたりすることがしばしば起こる。その結果、前記二成分系現像剤においては、微粉化されたトナー粒子がキャリア表面へ固着して前記現像剤の帯電劣化が加速されたり、前記1成分系現像剤においては、粒度分布が拡大し、微粉化されたトナー粒子が飛散したり、トナー形状の変化に伴い現像性が低下し、画質の劣化が生じたりするという問題が生ずる。

【0005】トナー粒子の形状が不定型である場合、流動性助剤を添加しても流動性が十分でなく、使用中に剪断力等の機械力により、前記流動性助剤の微粒子がトナー粒子における凹部へ移動してその凹部への埋没し、経時的に流動性が低下したり、現像性、転写性、クリーニング性等が悪化したりするという問題がある。また、このようなトナーをクリーニング処理により回収して再び現像機に戻して再利用すると、画質の劣化が生じ易いという問題がある。これらの問題を防ぐため、さらに流動性助剤の量を増加することも考えられるが、この場合、感光体上への飛点の発生や流動性助剤の粒子飛散を招くという問題が生ずる。

【0006】一方、ワックスなどの顆型剤を内添してなるトナーの場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによっては、トナー粒子の表面に前記顆型剤が露出することがある。特に高分量比成分により弾性が付与されたやわらかい樹脂と、ポリエチレンのような固いワックスとを組み合わせるトナーの場合、トナー粒子の表面にポリエチレンの露出が多く見られる。このようなトナーは、定着時の顆型剤や感光体上からの転写率トナーのクリーニングには有利であるものの、トナー粒子の表面のポリエチレンが、現像機内での剪断力等の機械力により、トナー粒子から剥離し容易に脱離ロールや感光体やキャリア等に移行するため、これらの汚染が生じ易くなり、現像剤としての信頼性が低下するという問題がある。

【0007】このような事情の下、近年、粒子の形状及び表面組成を制御したトナーを製造する手段として、例えば特開昭63-282752号公報や特開平6-250439号公報において、乳化重合集合法によるトナーの製造方法が提案されている。これらの公報において提案されている方法は、乳化重合等により樹脂粒子分散液を調製し、水系媒体（溶媒）に着色剤を分散させた着色剤分散液を調製し、両者を混合し、トナー粒核に相当する凝集粒子を形成し、加熱して融合することによりトナーを製造する方法である。

【0008】しかし、これらの方法の場合、水系溶媒に着色剤を分散させた着色剤分散液を予め調製しておく必要があるが、該着色剤分散液中の着色剤の平均粒径を制御するのが難しく、所望の特性を有するトナーを容易に製造することができない。着色剤分散液中の着色剤の平均粒径を制御するには、該着色剤が、凝集し、沈降乃至沈殿することなく水系媒体（溶媒）に所望の粒径に分散

4

されており、かつ凝集粒子と共に凝集粒子を形成する時においても着色剤同士が凝集しないような、着色剤分散液が必要であるが、このような着色剤分散液の調製は容易ではない。即ち、着色剤分散液中の着色剤の平均粒径が大きいと、着色剤の沈降乃至沈殿、粗大粒子を核とした着色剤同士の凝集、凝集粒子と共に凝集粒子を形成する時における着色剤の遊離、トナー表面への着色剤の露出による帯電性の悪化、粗大粒子によるトナーの光透過性の悪化等の種々な問題が生ずる。また、着色剤分散液中の着色剤の平均粒径が小さいと、得られるトナーの着色性が十分でない等の問題が生ずる。

【0009】一方、近年、高画質化への要求が高まり、特にカラー画像形成では、高精細な画像を実現するため、トナーの小径化かつ粒径均一化の傾向が顕著である。粒度分布が広いトナーを用いて画像形成を行うと、該粒度分布における微粉部のトナーにより、現像ロール、帯電ロール、半導体ブレッド、感光体、キャリア等の汚染やトナー飛散の問題が著しくなり、高画質と高信頼性を同時に実現することが困難にある。また、かかる粒度分布の広いトナーは、クリーニング機構やトナーリサイクル機能等を有するシステムにおいても信頼性に劣るといえる問題がある。高画質と高信頼性を同時に実現するため、トナーの粒度分布をシャープ化し、小径化かつ粒径均一化することが必要になる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、

1 帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、特に光透過性、着色性に優れ、高画質と高信頼性を決定する静電荷現像用トナー及び該静電荷現像用トナーを用いた静電荷現像剤を提供することを目的とする。

2 転写効率が高く、トナー消費量が少なく、しかも寿命の良い二成分系の静電荷現像剤に好適な静電荷現像用トナーを提供することを目的とする。

3 着色剤や顆型剤等の遊離を招くことなく、前記諸特性に優れた静電荷現像用トナーを容易にかつ簡単に製造し得る静電荷現像用トナーの製造方法、及び該静電荷現像用トナーの製造方法に好適に用いられる、着色剤の分散性に優れた着色剤分散液を提供することを目的とする。

4 紙上及びOHP上で高彩度のフルカラー画像を容易にかつ簡便に形成することのできる画像形成方法を提供することを目的とする。

5 クリーナーから回収されたトナーを再使用する、いわゆるトナーリサイクルシステムにおいても適性が高く、光透過性、着色性に優れた高画質を得ることができ、画像形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

(4)

時間 10-301333

5

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液と、着色剤を水系媒体に分散させてなる着色剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と該着色剤とを混合させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程を含む静電荷現像用トナーの製造方法において、該着色剤分散液における着色剤の平均粒径が大きくとも350nmであり、かつ該着色剤分散液における着色剤の累積体積84%の粒径が大きくとも500nmであることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法である。

<2> 水系媒体が、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤の少なくとも1種を含有してなる前記<1>に記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

<3> 着色剤分散液が、超音波分散機及び高圧衝撃式分散機のいずれかを用いて着色剤を水系媒体に分散させてなる前記<1>又は<2>に記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

<4> 着色剤分散液が、少なくとも2種の着色剤を含んでなる前記<1>から<3>のいずれかに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

<5> 樹脂粒子の平均粒径が大きくとも1μmである前記<1>から<4>のいずれかに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

<6> 凝集粒子が塊型粒子を含んでなる前記<1>から<5>のいずれかに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

<7> 凝集粒子分散液を調製する工程の後、該凝集粒子分散液中に、粒状子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合し前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程を更に含む前記<1>から<6>のいずれかに記載の静電荷現像用トナーの製造方法である。

【0012】<8> 前記<1>から<7>のいずれかに記載の静電荷現像用トナーの製造方法により製造されることを特徴とする静電荷現像用トナーである。

【0013】<9> キャリアとトナーとを含有する静電荷現像剤において、前記トナーが前記<8>に記載の静電荷現像用トナーであることを特徴とする静電荷現像剤である。

<10> キャリアが、樹脂被覆層を有してなる前記<9>に記載の静電荷現像剤である。

【0014】<11> 静電荷現像剤本体上に静電潜像を形成する工程、現像剤保持体上に現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程、及び静電潜像保持体上に残存する静電荷現像用トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法において、該現像剤

6

が、前記<8>に記載の静電荷現像用トナーを含有することを特徴とする画像形成方法である。

【0015】<12> 着色剤を水系媒体に分散させてなる着色剤分散液であって、該着色剤分散液における着色剤の平均粒径が大きくとも350nmであり、かつ累積体積84%の粒径が大きくとも500nmであることを特徴とする着色剤分散液である。

<13> 水系媒体が、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤の少なくとも1種を含有してなる前記<12>に記載の着色剤分散液である。

<14> 分散が、超音波分散機及び高圧衝撃式分散機のいずれかを用いて行われる前記<12>又は<13>に記載の着色剤分散液である。

<15> 少なくとも2種の着色剤を含んでなる前記<12>から<14>のいずれかに記載の着色剤分散液である。

【0016】

【発明の実施の形態】

一 着色剤分散液—

本発明の着色剤分散液は、着色剤を水系媒体に分散させてなる。前記着色剤分散液における着色剤の平均粒径（一次粒子、二次粒子のいずれの形態も含む）としては、一般には光の波長の半分以下が好ましいとされるが、本発明においては大きくとも350nm（即ち、350nm以下）であり、50～350nmが好ましく、50～300nmがより好ましく、50～250nmが特に好ましい。なお、本発明においては、前記着色剤分散液における着色剤の平均粒径として、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述する実施例で採用した該着色剤分散液における着色剤の平均粒径の値のいずれかを下限とし、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述する実施例で採用した該着色剤分散液における着色剤の平均粒径の値のいずれかを上限とする数値範囲も好ましい。前記着色剤分散液における着色剤の平均粒径が、350nmを越えること、トナー中に分散する着色剤の平均粒径を小さくすることができず、トナーの光透過性が十分でないことがあり、OHP上で高彩度のフルカラー画像を得られず、また、トナーの粒径分布が広くなったり、着色剤粒子がトナー表面に露出したり、着色剤粒子が樹脂粒子と凝集体を形成せず遊離してしまう等、性能や信頼性の低下を招き得る。一方、前記着色剤分散液における着色剤の平均粒径が、500nm未満であると着色性が十分でないことがある。なお、前記着色剤分散液における着色剤の平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0017】前記着色剤分散液における着色剤の累積体積84%の粒径（一次粒子、二次粒子のいずれの形態も含む）としては、500nm以下であり、200～300

50

-4-

(5)

特開平10-301333

7

0 nmが好ましい。なお、本発明においては、前記累積  
体積84%の粒径として、前記数値範囲のいずれかの下  
限値若しくは上限値又は後述する実施例で採用したいず  
れかの累積体積84%の粒径の値を下限とし、前記数値  
範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述する実  
施例で採用したいずれかの累積体積84%の値を上限と  
する数値範囲も好ましい。前記着色剤分散液における着  
色剤の累積体積84%の値が、500 nmを越え、また、ト  
ナーの原料含有量が低下し、また、トナー表面に露出  
し易くなり、帯電や粉体特性が悪化しやすい。な  
お、本発明において、前記着色剤分散液における着色剤  
の累積体積84%の粒径とは、粒子の全体積を100%  
として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが50  
%の時の粒子径を体積平均粒子径とし、同じく84%に  
なった点を累積体積84%の粒子径を意味し、例えばレー  
ザ散乱/照射式粒度測定機、遠心沈降式粒度測定機  
等により測定できるが、これらの測定機の種類によつて  
該累積体積84%の平均粒径の値に偏差が生ずることが  
あるため、本発明における着色剤の「累積体積84%の  
平均粒径」は、マイクロトラック（日機装（株）製、マ  
イクロトラックUPA9340）を用いて測定した値を指す。

【0018】前記着色剤としては、例えば、カーボンブ  
ラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジン  
イエロー、スライイエロー、キノリンイエロー、パーマ  
ネントオレンジ、TR、ピラゾロンオレンジ、バルカン  
オレンジ、ウオッチャングレッド、パーマネントレ  
ッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミ  
ン6B、デュボンオリエッド、ピラゾロンレッド、リ  
ンレッド、ローダミンブレーキ、レーキレッドC、ロ  
ーズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブル  
ー、カルコオキサルブルー、メチレンブルークロライド、  
フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マ  
ラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料；アクリ  
ン系、キサンチン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジ  
ン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、チアジン  
系、アゾメチン系、インゴ系、チオインゴ系、フタ  
ロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリ  
フェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン  
系、チアゾール系、キサントゲン系などの各種染料；など  
が挙げられる。これらの着色剤は、1種単独で使用する  
てもよい。少なくとも2種（2種以上）を併用してもよ  
い。後者の場合においては、着色剤（顔料）の種類、混  
合比を変更することにより、トナーの色を任意に調節す  
ることができる。

【0019】本発明においては、前記着色剤としては、  
ロジン、ポリマー等による表面改質処理を施しててもよ  
い。前記表面改質処理がなされた着色剤は、着色剤分散  
液中で十分に安定化されており、該着色剤が着色剤分散  
液中で所望の平均粒径に分散された後、樹脂粒子分散液

8

との混合時、凝集工程等においても着色剤同士が凝集す  
ることがなく、良好な分散状態を維持できる点で有利で  
ある。一方、過剰な表面改質処理がなされた着色剤は、  
凝集工程において樹脂粒子と凝集せず、遊離してしまう  
ことがある。このため、前記表面改質処理は、適宜選択  
した最適な条件下で行われる。前記ポリマーとしては、  
アクリロニトリル重合体、メチルメタクリレート重合体  
等が挙げられる。前記表面改質の条件としては、一般  
に、着色剤（顔料）存在下にモノマーを重合させる重合  
法、ポリマー溶液中に着色剤（顔料）を分散させ、液ポ  
リマーの溶解度を低下させて着色剤（顔料）表面に析出  
させる相分凝法等を用いることができる。

【0020】前記水系媒体としては、少なくとも1種の  
界面活性剤が添加された水、アルコール等が好適に挙げ  
られる。前記界面活性剤としては、例えば、硫酸エステ  
ル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、セッケン  
系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニ  
ウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレンジリコ  
ール系、アルキルフェノールエチレン系界面活性付加物  
系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが  
好適に挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤  
が好ましく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤  
がより好ましい。前記非イオン系界面活性剤は、前記ア  
ニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤と併用する  
のが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用する  
てもよい。2種以上を併用してもよい。

【0021】前記アニオン界面活性剤の具体例として  
は、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマ  
シ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクテシルサル  
フェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサル  
フェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫  
酸エステル類；ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸  
ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、トリイソ  
プロピルナフタレン硫酸ナトリウム、ジブチルナフタレン  
硫酸ナトリウムなどのアルキルナフタレン硫酸ナトリウ  
ム、ナフタレン硫酸ナトリウムホルマル樹脂化合物、モノ  
オクチル硫酸ナトリウム、ジオクチル硫酸ナトリウムセ  
ッケン、ラウリン酸アミド硫酸ナトリウム、オレイン酸ア  
ミド硫酸ナトリウム等のスルホン酸塩類；ラウリルホス  
フェート、イソプロピルホスフェート、ラウリルエーテル  
テルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチル  
硫酸ナトリウムなどのジアルキル硫酸ナトリウム、アル  
キルナトリウム、スルホンコハク酸ラウリル2ナトリウム、  
ポリオキシエチレン硫酸ナトリウム、ジオクチル硫酸  
ナトリウム等のスルホンコハク酸塩類；などが挙げられる。

【0022】前記カチオン界面活性剤の具体例として  
は、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、  
オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステ  
アリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラ  
ウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリル

(6)

特開平10-301333

9

ジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウリルアミノプロピルジメチルアンモニウムエトサルフェート、ラウリルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムバクタロレート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【0023】前記非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクタールエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクタールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタールアミド、ステアリン酸ジエタールアミド、オレイン酸ジエタールアミド等のアルコノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタエステル類；などが挙げられる。

【0024】前記水系媒体への前記着色剤の分散は、例えば、メディア型分散機等の公知の分散機を用いて行うことができる。いずれの分散機を用いるかについては、前記着色剤の種類に応じて適宜選択することができる。本発明においては、超音波分散機及び高圧衝撃式分散機のいずれかを用いて行うのが好ましい。前記着色剤を前記水系媒体に分散させる場合に、前記着色剤以外にバインダー樹脂を用いると、スラリーが適度な粘度を持つため、サンドミル、ボールミル等のメディア型分散機による分散でも十分な剪断力を与えることができ、着色剤分散液における着色剤の平均粒径を300nm以下にすることができるが、前記着色剤のみを用いると、スラリーの粘度が低いため、前記メディア型分散機による分散では十分な剪断力を与えることができないことがあり、

10

着色剤分散液における着色剤の平均粒径を300nm以下にするのは容易ではない。

【0025】このため、前記水系媒体への前記着色剤の分散に前記メディア型分散機を用いた場合には、前記着色剤を十分な粒径にまで分散させることができず、強い剪断力でも分散可能な易分散性の着色剤を選択することが必要になり、限られた色相のトナーしか得られず、中間色の再現が不十分となる場合がある。また、難分散性の着色剤の分散には、小径のメディアを用いる、あるいはメディアの充填率を高くする等により剪断力を大きくできるが、ほとんどの場合、連続的な高剪断下ではスラリーがチキソトロピーを呈するため、分散安定性が不十分となり、結果的に着色剤分散液における着色剤の平均粒径を300nm以下にすることができない。更に、メディア型分散機による分散では、着色剤分散液における着色剤の粒径分布をシャープにすることも難しく、着色剤分散液中にメディアの破砕物が混入する、分散時間が長い、等の問題がある。前記メディア型分散機を用いる場合には、これらの問題を回避しなければならず、分散剤の種類・量、メディア径や剪断速度等の機械的な分散条件を最適に制御することが必要になり不便である一方、前記超音波分散機及び前記高圧衝撃式分散機のいずれかを用いると、前記問題が生ずることがない点で有利である。

【0026】したがって、本発明においては、易分散性の着色剤についてはメディア型分散機を用いることもできるが、メディアを用いることなく着色剤の粒子に衝撃を与え得る超音波分散機及び高圧衝撃式分散機のいずれかを好適に用いることができる。前記超音波分散機及び高圧衝撃式分散機のいずれかを用いると、剪断速度等の機械的条件の厳密な制御が不要になり、前記着色剤の種類・量・分散性、前記水系媒体の種類・量等に依らず、容易に、着色剤分散液における着色剤の平均粒径を300nm以下にすることができる点で有利である。特に高圧衝撃式分散機の場合、難分散性の着色剤を従来のに十分な衝撃を与えることができ、難分散性の着色剤を瞬時に分散させることが可能であり、また、薬内に不純物が混入することも無いため、非常に有利である。

【0027】本発明の着色剤分散液は、着色剤の分散性が極めて良好であるため、水性インク、インクジェット記録用インク等をはじめと各種の分野において広く用いることができるが、以下の本発明の静電複写機用トナーの製造方法に特に好適に用いることができる。

【0028】一静電複写機用トナーの製造方法—本発明の静電複写機用トナーの製造方法は、樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液と、着色剤を分散させてなる着色剤分散液とを混合し、該樹脂粒子と着色剤とを凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程（以下「凝集工程」と称することがある）及び、前記凝集粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成す



(7)

特開平10-301333

11

る工程（以下「融合工程」と称することがある）を含む。本発明の静電荷電現象利用トナーの製造方法は、更に、必要に応じて適宜その他の工程を含むことができ、例えば、前記凝集工程の後であって前記融合工程の前に、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程（以下「付着工程」と称することがある）を好適に含むことができる。

【0029】前記凝集工程においては、互いに混合された前記樹脂粒子分散液及び前記着色剤分散液中に分散する樹脂粒子及び着色剤が凝集して凝集粒子が形成される。前記凝集粒子は、ヘテロ凝集等により形成され、例えば、添加される分散液と添加する分散液とに含まれるイオン性界面活性剤の極性・量のバランスを予めずらしておき、前記バランスのズレを補填するような極性・量のイオン性界面活性剤を増加することにより形成される。前記融合工程においては、前記凝集粒子中の樹脂が溶融し、前記樹脂粒子及び着色剤が融合し、静電荷電現象利用トナー粒子が形成される。

【0030】前記付着工程においては、前記凝集粒子を母粒子として、その表側に、前記凝集粒子が分散する凝集粒子分散液及び付着粒子に付着させる。前記付着粒子は、ヘテロ凝集等により形成され、例えば、添加される分散液と添加する分散液とに含まれるイオン性界面活性剤の極性・量のバランスを予めずらしておき、前記バランスのズレを補填するような極性・量のイオン性界面活性剤を増加することにより形成される。前記付着工程が行われる場合、前記融合工程においては、前記付着粒子中の樹脂が溶融し、融合し、静電荷電現象利用トナー粒子が形成される。

【0031】（集束工程）集束工程は、前記樹脂粒子分散液と、前記着色剤分散液とを混合してなる分散液中で樹脂粒子及び着色剤を凝集させて凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程である。

【0032】前記樹脂粒子分散液は、少なくとも樹脂粒子を分散させてなる。前記樹脂粒子における樹脂としては、例えば、熱可塑性接着樹脂などが挙げられ、具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸 $n$ -ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエー

12

の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペノケトン等のビニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル結合系樹脂、及びこれらの非ビニル結合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0033】これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調製することができる点で有利である。前記ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、ケシ酸、フマル酸、ビニルアルコール、エチレン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸又はビニル系高分子塩基の原料となるモノマーが挙げられる。本発明においては、前記樹脂粒子が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として含有するのが好ましい。本発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性等の点でビニル系高分子酸より好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケシ酸、フマル酸などのカルボキシル基を解離基とて有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。

【0034】なお、前記解離性ビニル系モノマーにおける解離基の濃度は、例えば、高分子ラテックスの化学（高分子刊行会）に記載されているような、トナー粒子等の粒子を表面から溶解して定量する方法などにより決定することができる。なお、前記方法等により、粒子の表面から内部にかけての樹脂の粒子量やガラス転移点を決定することもできる。

【0035】前記樹脂粒子の平均粒径としては、通常、大きくとも1 $\mu$ m（1 $\mu$ m以下）であり、0.01~1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを超えると、最終的に得られる静電荷電現象利用トナーの粒径分布が広くなったり、凝集粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がないし、トナー中の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0036】前記着色剤分散液としては、前記本発明の着色剤分散液が特に好適に用いることができる。前記樹脂粒子の樹脂と、前記着色剤との組み合わせとして、

-7-

(8)

特開平10-301333

13

特に制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択することができる。

【0037】本発明においては目的に応じて、前記樹脂粒子分散液及び前記着色剤分散液の少なくともいずれかに、難型剤、内添剤、荷電制御剤、担持粒子、有機粒子、消剤、研磨材などのその他の成分（粒子）を分散させることができる。その場合、前記樹脂粒子分散液及び前記着色剤分散液の少なくともいずれか中にその他の成分（粒子）を分散させてもよいし、前記樹脂粒子分散液及び前記着色剤分散液を混合してなる混合液中に、その他の成分（粒子）を分散させてなる分散液を混合してもよい。

【0038】前記難型剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子重ポリエチレン類；加熱により軟化点を有するシリコン類；オレフィン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、モロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オノケライト、セレンシ、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロプシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；及びそれらの変性物などが挙げられる。本発明においては、これらの難型剤の中でも後述の実施例において用いたものは特に好ましい。これらの難型剤は、1種類単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0039】前記難型剤の静電荷電現象用トナーにおける含有量としては、0.5～50重量％が好ましく、1～40重量％がより好ましく、1～30重量％が特に好ましい。前記含有量が、0.5重量％未満であると、難型性が十分でなく、高湿定着時に該トナーが定着ロールに付着してしまう、いわゆるオフセットが生じ易くなり、50重量％を越えると、トナーが脆くなり、現像機内での振押によってトナー粒子が粉砕され易くなり、いずれの場合も好ましくない。前記難型剤の融点としては、トナーの保存性の観点からは、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。

【0040】なお、これらのワックス類は、水等の水系媒体中にイオン性界面活性剤、高分子量、高分子塩基等の高分子電解質と共に添加し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理すると、容易に1μm以下の微粒子に調整される。

【0041】前記内添剤としては、例えば、フェライト、マグネサイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの金属、合金、又はこれら金属を含む化合物などの磁性体などが挙げられる。

【0042】前記帯電制御剤としては、例えば、4級ア

14

ンモニウム生化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系染料などが挙げられる。なお、本発明における帯電制御剤としては、高湿時や融点時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点で、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

【0043】前記無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸二カルシウム、酸化セリウム等の通常トナー表面の外添剤として使用される微粒子が挙げられる。前記有機粒子としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される微粒子が挙げられる。なお、これらの無機粒子や有機粒子は、流動性助剤、クーリング助剤等として使用することができる。前記溶剤としては、例えば、エチレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙げられる。前記研磨材としては、例えば、前述のシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【0044】前記その他の成分（粒子）の平均粒径としては、通常大きくとも1μm（即ち1μm以下）であり、0.01～1μmであるのが好ましい。前記平均粒径が1μmを越えると、最終的に得られる静電荷電現象用トナーの粒径分布が広くなり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクログラムなどを用いて測定することができる。

【0045】前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び前記その他の成分（粒子）を分散させてなる分散液における分散媒としては、例えば水系媒体等が挙げられる。前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種類単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0046】本発明においては、前記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておくのが好ましい。前記界面活性剤としては、前記本発明の着色剤分散液の説明の中で例示したものと同等のものが挙げられる。

【0047】前記樹脂粒子分散液と前記着色剤分散液とを混合した場合における、前記樹脂粒子の含有量としては、40重量％以下であればよく、2～20重量％程度であるのが好ましい。また、前記着色剤の含有量としては、50重量％以下であればよく、2～40重量％程度であるのが好ましい。さらに、前記その他の成分（粒子）の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極く少量であり、具体的には

15

0.01~5重量%程度であり、0.5~2重量%程度が好ましい。

【0048】前記樹脂粒子分散液は、その調製方法について制限はなく、目的に応じて適宜選択した方法を採用することができるが、例えば以下のようにして調製することができる。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル基を有するエステル類、前記ビニルニトリル類、前記ビニルエーテル類、前記ビニルケトン類等のビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系複合）である場合には、前記ビニル系単量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合やシード重合等することにより、ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）型の樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させる分散液を調製することができる。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体以外の樹脂である場合には、該樹脂が、水への溶解度が比較的低い油性溶剤に溶解するであれば、該樹脂を該油性溶剤に溶解し、この溶解液を、前記イオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に添加し、ホモジナイザー等の分散機を用いて微粒子分散させた後、加熱乃至減圧することにより該油性溶剤を蒸散させることにより調製することができる。

【0049】前記着色剤分散液は、例えば、該着色剤を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。前記その他の成分（粒子）を分散させる分散液は、例えば、その他の成分（粒子）が凝集剤である場合には、イオン性界面活性剤や高分子電解質や高分子塩基等の高分子電解質と共に水中に分散させる。これを、該凝集剤の粒点以上に加熱しながら、ホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて強い剪断をかけて該凝集剤を微粒子化することにより調製することができる。また、該その他の成分（粒子）が、無機微体等である場合には、該無機微体等を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。

【0050】なお、前記樹脂粒子分散液に分散されている樹脂粒子が、該樹脂粒子以外の成分を含む複合粒子である場合、これらの複合粒子を分散させる分散液は、例えば、以下のようにして調製することができる。例えば、該複合粒子の各成分を、溶剤中に溶解分散した後、前述のように適宜分散剤と共に水中に分散し、加熱乃至減圧することにより該溶剤を除去して得る方法や、乳化重合やシード重合により作成されたラテックス表面に機械的剪断又は電気的吸着を行い、固定化することにより調製することができる。

【0051】前記分散の手段としては、特に制限はないが、例えば、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを用いるボールミル、サンドミル、ダイミルなどのそれ自体公知の分散装置が挙げられる。

【0052】前記凝集粒子は、例えば、以下のようにして調製される。前記イオン性界面活性剤を添加混合した

(9)

特開平10-301333

16

水系媒体を含む第1分散液（樹脂粒子分散液及び着色剤分散液の少なくとも1種）に、前記イオン性界面活性剤と反対極性のイオン性界面活性剤（③）、又は、それを添加混合した水系媒体（②）若しくは該水系媒体を含む第2分散液（樹脂粒子分散液及び着色剤分散液の少なくとも1種）（③）を混合する。この混合液を攪拌手段を用いて攪拌すると、イオン性界面活性剤の作用により、分散液中で前記樹脂粒子等が凝集し、樹脂粒子等による凝集粒子が形成され、凝集粒子分散液が調製される。なお、前記攪拌手段としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の攪拌装置等の中から適宜選択することができる。前記混合は、混合液に含まれる樹脂のガラス転移点以下の温度で行うのが好ましい。この温度条件下で前記混合を行うと、凝集が安定した状態で行うことができる。

【0053】前記②又は③の場合は、前記第1分散液に分散されている樹脂粒子及び着色剤の少なくとも1種が凝集してなる凝集粒子が形成される。前記③の場合は、前記第2分散液中に分散されている樹脂粒子及び着色剤の少なくとも1種と、第1分散液中に分散されている樹脂粒子及び着色剤の少なくとも1種とが凝集してなる凝集粒子が形成される。

【0054】前記凝集粒子を形成させる場合には、添加される側の分散液に含まれるイオン性界面活性剤と、添加される側に含まれるイオン性界面活性剤とを反対の極性にしておき、その極性のバランスを予め整えておき、このバランスのズレを補填するようにするのが好ましい。即ち、このバランスのズレを補填するように、添加される側の液に含まれるイオン性界面活性剤に対し、添加される側の液に含まれるイオン性界面活性剤を添加するのが好ましい。一般に、前記樹脂粒子の樹脂、着色剤等の種類乃至その極性等によっては、凝集し難い場合があり、凝集時に特定の材料粒子が遊離してしまい、所望のトナー組成が得られないこともある。凝集剤等を遊離すると、トナー本来の特性が損なわれる上、該遊離した凝集剤が現像時に現像機から濡れて該現像機内を汚染したり、該遊離した凝集剤が現像機内の機械的ストレスにより破壊乃至変容して現像スリပ်にフィリングしてしまふ等の問題が生じ得る。しかし、上述のようにして凝集粒子を形成させると、かかる問題を招くことがなく、例えば、前記樹脂粒子における樹脂と前記着色剤との極性が同じであっても、反対極性の界面活性剤を加えることにより、容易に該樹脂粒子と該着色剤とによる均一な凝集粒子を形成することができる点で有利である。

【0055】この凝集工程において形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に制限はないが、通常、得ようとする静電複写像用トナーの平均粒径と同じ程度になるように制御される。前記制御は、例えば、温度と前記混合・攪拌の条件とを適宜設定・変更すること等により容易に行うことができる。以上の製造工程によつて、静電

-9-

(10)

特開平10-301333

17

荷電荷現像用トナーの平均粒径とほぼ同じ平均粒径を有する凝集粒子が形成され、該凝集粒子を分散させる凝集粒子分散液が調整される。該凝集粒子分散液中の凝集粒子の含有量としては、通常40重量%以下である。なお、本発明において、前記凝集粒子は「母粒子」と称されることがある。

【0056】（付着工程）前記付着工程は、必要に応じて行うことができ、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程である。

【0057】前記微粒子としては、例えば、上述した、前記樹脂粒子による樹脂微粒子、前記着色剤による着色剤微粒子、前記その他の成分（粒子）による微粒子などが挙げられ、前記微粒子分散液としては、上述した、樹脂粒子を分散させてなる分散液、着色剤を分散させてなる着色剤分散液、その他の成分（粒子）を分散させてなる分散液などが挙げられる。これらの微粒子分散液は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記樹脂粒子等の微粒子を、前記凝集粒子の表面に均一に付着させて付着粒子を形成し、該付着粒子を後述の融合工程において加熱融合すると、前記凝集粒子が着色剤や融型剤等を含有する場合には、これらの表面が前記微粒子による素材で被覆され（シェルが形成される）ので、これらの融型剤等のトナー粒子からの蒸発等を効果的に防止することができる。

【0058】この付着工程において、例えば多色の静電荷現像用トナーを製造する場合に、前記樹脂微粒子を使用すると、前記凝集粒子の表面に、該樹脂微粒子の層が被覆形成されるので、前記凝集粒子に含まれる着色剤による帯電特性の影響を最少化でき、着色剤の種類による帯電特性の差が生じにくくすることができる。また、前記樹脂微粒子における樹脂として、ガラス転移点の高い樹脂を選択すれば、熱保存性と定着性とを両立し、かつ帯電性に優れた静電荷現像用トナーを製造することができる。また、この付着工程において、前記微粒子としてワックス等の融型剤を分散させてなる融型剤微粒子分散液を添加混合し、その後、前記微粒子として硬度の高い樹脂や無機粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合すると、トナー粒子の最表面に硬度の高い樹脂や無機粒子によるシェルを形成することができる。この場合、ワックス等の蒸発を抑制しながら、ワックスが定着時には有効に融型剤として働くようにすることができる。以上により、例えば、トナー粒子の表面を、樹脂で被覆したり、帯電抑制剤で被覆したりする等等ができ、着色剤や融型剤をトナー粒子の表面近傍に存在させることができる。

【0059】前記微粒子の平均粒径としては、通常大きくとも1 $\mu$ m（即ち1 $\mu$ m以下）であり、0.01～1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越え

18

ると、最終的に得られる静電荷現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、微粒子による層構造を形成する点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0060】前記微粒子の体積としては、得られる静電荷現像用トナーの体積分率に依存し、得られる静電荷現像用トナーの体積の50%以下であるのが好ましい。前記微粒子の体積が得られる静電荷現像用トナーの体積の50%を越えると、前記微粒子が前記凝集粒子に付着・凝集せず、前記微粒子による新たな凝集粒子が形成されてしまい、得られる静電荷現像用トナーの組成分布や粒径分布の変動が著しくなり、所望の性能が得られなくなることがある。

【0061】前記微粒子分散液においては、これらの微粒子を1種単独で分散させて微粒子分散液を調整してもよいし、2種以上の微粒子を併用して分散させて微粒子分散液を調整してもよい。後者の場合、併用する微粒子の組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0062】前記微粒子分散液における分散媒としては、例えば上述の水系媒体などが挙げられる。本発明においては、前記水系媒体に上述の界面活性剤の少なくとも1種を添加混合しておくのが好ましい。

【0063】前記微粒子分散液における前記微粒子の含有量としては、通常5～60重量%であり、好ましくは10～40重量%である。前記含有量が前記範囲外であると、静電荷現像用トナーの内部から表面にかけての構造及び組成の側面が十分に好ましくない。

【0064】前記微粒子分散液は、例えば、イオン性界面活性剤等を添加混合した水系媒体に、前記微粒子の少なくとも1種を分散させることにより調整される。また、乳化重合やシード重合により作成されたテラックス表面に機械的剪断又は電気的に吸着、固定化することにより調整することができる。

【0065】この付着工程において、裏層工程において調整された凝集粒子分散液中に、前記微粒子分散液を添加混合することにより、前記凝集粒子の表面に前記微粒子が付着し、付着粒子が形成される。前記微粒子は、前記凝集粒子から見て新たに追加される粒子に該当するが、本発明においては「追加粒子」と称されることがある。

【0066】前記添加混合の方法としては、特に制限はなく、例えば、徐々に連続的に行ってもよいし、徐々に分割して段階的に行ってもよい。このようにして、前記微粒子（追加粒子）を添加混合することにより、微小な粒子の発生を抑制し、得られる静電荷現像用トナーの粒径分布をシャープにすることができる。また、得られる静電荷現像用トナーの表面から内部にかけての組

(11)

特開平10-301333

19

成や物性を段階的に変化させることができ、静電荷像現像用トナーの構造を容易に制御することができる。

【0067】以上において、トナーの外部に存在する樹脂のガラス転移点が、トナー内部に存在する樹脂のガラス転移点に比較して高くなるように、前記樹脂粒子及び前記微粒子における樹脂を選択すると、トナーの保存性や流動性、最低定着温度とを両立させることが可能になる。また、高分子量の樹脂の分子量を大きくし、溶融状態の弾性を高めると、高温におけるヒートロールへのオフセットを防ぐことができる。この効果は、特にオイル塗布を行わない場合には極めて有効な手段となる。

【0068】さらに、トナーの外部に存在する樹脂（即ち、微粒子中の樹脂）の分子量を、トナーの内部に存在する樹脂（即ち、凝集粒子中の樹脂）の分子量よりも小さくするように選択すると、得られるトナー粒子の表面の平滑性が高まるため、流動性、転写性能が向上し易くなる。ただし、前記凝集粒子が、1種類の樹脂微粒子で形成されていない場合、即ち2種以上の樹脂粒子が凝集している場合には、前記トナーの内部に存在する樹脂（即ち、凝集粒子中の樹脂）の分子量は、該凝集粒子に含まれる全樹脂の分子量の平均値を意味する。

【0069】トナーの外部に存在する樹脂の分子量と、トナーの内部に存在する樹脂の分子量とが極めて異なる場合には、得られるトナー粒子において、芯部と被覆層の部分との接着力が低くなることがあり、該トナー粒子に対し、現像機内で摩擦乃至キャリアとの衝突などの機械的ストレスを付加すると、該トナー粒子が破壊され得る。そこで、凝集粒子に微粒子を付着させる際、トナーの内部に存在する樹脂とトナーの内部に存在する樹脂との中間程度の分子量及び/又はガラス転移点を有する樹脂微粒子を最初においてこれを前記凝集粒子に付着させ、次に選択した樹脂微粒子を付着させることができる。

【0070】なお、複数回に分割して段階的に添加割合を行うと、前記凝集粒子の表面に段階的に前記微粒子による層が形成され、静電荷像現像用トナーの粒子の内部から外部にかけて構造変化や組成変化をもたせることができる、物性を変化させることができ、粒子の表面硬度を向上させることができ、しかも、融合工程における融合時において、粒分布を維持し、その変動を抑制することができるように、融合時の安定性を高めるための界面活性剤や塩基は酸等の安定剤の添加を要しない。それらの添加量を最少限度に抑制することができ、コストの削減や品質の改善が可能となる点で有利である。

【0071】前記凝集粒子に前記微粒子を付着させる条件は、以下の通りである。即ち、温度としては、凝集工程における樹脂粒子中の樹脂のガラス転移点以下の温度であり、室温程度であるのが好ましい。ガラス転移点以下の温度で加熱すると、前記凝集粒子と前記微粒子とが付着し易くなり、その結果、形成される付着粒子が安定

20

し易くなる。処理時間としては、前記温度に依存するので一概に規定することはできないが、通常5分〜2時間程度である。なお、前記付着の際、前記凝集粒子と前記微粒子とを含有する分散液は、静置されていてもよいし、ミキサー等により速やかに攪拌されていてもよい。後者の場合の方が、均一な付着粒子が形成され易い点で有利である。

【0072】本発明において、この付着工程が行われる回数としては、1回であってもよいし、複数回であってもよい。前者の場合、前記凝集粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）による層が1層のみ形成されるのに対し、後者の場合、前記微粒子分散液として2種以上用意しておけば、前記凝集粒子の表面にこれらの微粒子分散液に含まれる微粒子（追加粒子）による層が層形成される。後者の場合、複雑かつ精密な層構造を有する静電荷像現像用トナーを得ることができ、静電荷像現像用トナーに所望の機能を付与し得る点で有利である。

【0073】付着工程が複数回行われる場合、前記凝集粒子（母粒子）に対し、最初に付着させる微粒子（追加粒子）と、次に以降に付着させる微粒子（追加粒子）とは、いかなる組み合わせであってもよく、静電荷像現像用トナーの用途に応じて適宜選択することができる。

【0074】付着工程が複数回行われる場合、前記微粒子を添加混合する毎に、前記微粒子と前記凝集粒子とを含有する分散液を、凝集工程における樹脂粒子中の樹脂のガラス転移点以下の温度で加熱する態様が好ましく、この加熱の温度が段階的に上昇される態様がより好ましい。このようにすると、付着粒子を安定化させることができ、凝集粒子の発生を抑制することができる点で有利である。

【0075】以上の付着工程により、前記凝集粒子を調整された凝集粒子に前記微粒子を付着させる付着工程が形成される。付着工程を複数回行った場合には、前記凝集工程で調整された凝集粒子に、前記微粒子が複数回付着させてなる付着粒子が形成される。したがって、付着工程において、前記凝集粒子に、適宜選択した微粒子を付着させることにより、所望の特性を付与する静電荷像現像用トナーを自由に設計し、製造することができる。なお、この付着粒子中における前記着色剤の分布が、段階的にトナー粒子における着色剤の分布となつため、該付着粒子における着色剤の分散が細かつく均一である。得られる静電荷像現像用トナーの発色性が向上する。

【0076】（融合工程）前記融合工程は、前記凝集粒子を、前記付着工程を行った場合には前記付着粒子を、加熱・融合してトナー粒子を形成する工程である。

【0077】前記加熱の温度としては、前記凝集粒子に含まれる樹脂、前記付着工程を行った場合には前記付着粒子に含まれる樹脂、のガラス転移点温度〜軟化温度の分解温度であればよい。したがって、前記加熱の温度

(12)

特開平10-301333

-21-

は、前記樹脂粒子（及び前記微粒子）の樹脂の種類に応じて異なり、一概に規定することはできないが、一般的には凝集粒子に含まれる樹脂の、前記付着工程を行った場合には前記付着粒子に含まれる樹脂の、ガラス転移点温度 $\sim 180^\circ\text{C}$ である。前記加熱の温度を適切に選択することにより、与えられるトナー粒子の形状を不定形から球形まで任意に制御することができる。前記加熱は、それ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができる。

【0078】前記融合の時間としては、前記加熱の温度が高ければ短い時間であり、前記加熱の温度が低ければ長い時間が必須である。即ち、前記融合の時間は、前記加熱の温度に依存するので一概に規定することはできないが、一般的には30分～10時間である。本発明においては、融合工程の終了後に得られた静電荷像現像用トナーを、適宜の条件で洗浄、乾燥等を行うことができる。なお、得られた静電荷像現像用トナーの表面に、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機粒子や、ビニル系樹脂、ポリエーテル樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂粒子を、乾燥状態で界面力を加して添加してもよい。これらの無機粒子や樹脂粒子は、流動性助剤やクリーニング防汚剤等外添剤として機能する。

【0079】以上の融合工程により、前記凝集粒子（母粒子）が融合され、前記付着工程を行った場合には、前記凝集粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）が付着したままの状態で、該付着工程で調整された付着粒子が融合され、静電荷像現像用トナーが製造される。

【0080】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の場合、トナー粒子の製造中に微粉の発生を招かないため、乾燥粉砕法における粉砕時や懸濁混合法における材料分散時に発生する微粉の除去が不要であり、工程の簡素化が可能である点で有利である。また、少なくとも樹脂粒子及び着色剤が均一分散した状態で、あるいは局所的に局在化した状態で凝集している凝集体を融合してトナー粒子を形成するため、静電荷像現像用トナーの組成を均一に任意の範囲に制御することが可能である。また、懸濁液のように疎水性の高い材料をトナー粒子の内部に選択的に存在させることが可能であるため、トナー粒子の表面における磨耗量を減少させることが可能である。

【0081】一静電荷像現像用トナー  
上述した本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により得られる本発明の静電荷像現像用トナーは、前記付着工程を行った場合には、前記凝集粒子を母粒子とし、該母粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）による被覆層が形成されてなる構造である。前記微粒子（追加粒子）の厚は、1層であってよいし、2層以上であってもよく、一般に該被覆層は、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法における前記付着工程を行った回数と同じである。

22

【0082】本発明の静電荷像現像用トナーにおける、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）で表される分子量分布は、4～30が好ましく、4～20がより好ましくは、5～15が特に好ましい。前記比（ $M_w/M_n$ ）で表される分子量分布が、30を越えると光透過性、着色性が十分でなく、特にフィルム上に静電荷像現像用トナーを現像し、固定させた場合において、光透過により映し出される画像は、不鮮明で暗い画像になるか、不透過で発色しない投影画像となり、4未満であると高温度定着時におけるトナーの粘度低下で顕著になり、オフセットが発生し易くなる。一方、前記比（ $M_w/M_n$ ）で表される分子量分布が、前記数値範囲内にあると、光透過性、着色性が十分である上、高温度定着時における静電荷像現像用トナーの粘度低下を防止し、オフセットの発生を効果的に抑制することができる。

【0083】前記静電荷像現像用トナーは、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、特に画像における光透過性、着色性に優れる。また、環境条件に影響を受けず前記性能を安定に発揮、維持するので、信頼性が高い。前記静電荷像現像用トナーは、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されるので、種粒形状性等により調整される場合と異なり、その平均粒径が小さく、しかもその粒度分布がシャープである。

【0084】前記静電荷像現像用トナーの粒度分布は、上述の通りである。前記静電荷像現像用トナーの平均粒径としては、2～9  $\mu\text{m}$ が好ましく、3～8  $\mu\text{m}$ がより好ましい。前記平均粒径が、2  $\mu\text{m}$ 未満であると、帯電性が不十分になり易く、現像性が低下する場合があり、9  $\mu\text{m}$ を越えると、画像の解像性が低下する場合がある。

【0085】前記静電荷像現像用トナーの帯電量としては、10～40  $\mu\text{C/g}$ が好ましく、15～35  $\mu\text{C/g}$ がより好ましい。前記帯電量が、10  $\mu\text{C/g}$ 未満であると、背景が汚れるが発生し易くなり、40  $\mu\text{C/g}$ を越えると、画像温度の低下が発生し易くなる。この静電荷像現像用トナーの定着における帯電量と定着における帯電量との比率としては、0.5～1.5が好ましく、0.7～1.3が好ましい。前記比率が、前記好ましい範囲外であると、トナーの環境依存性が強く、帯電性の安定性に欠け、実用上好ましくないことがある。

【0086】一静電荷像現像剤  
本発明の静電荷像現像剤は、前記本発明の静電荷像現像用トナーを含有することの以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をすることができる。前記本発明の静電荷像現像剤は、本発明の静電荷像現像用トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調製され、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分

(13)

特開平10-301333

29

系の静電荷現像剤として調製される。前記キャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアを使用することができる。前記静電荷現像剤における、前記本発明の静電荷現像剤用トナーと、キャリアとの混合比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0087】画像形成方法—

本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程、トナー画像形成工程、転写工程、及びクリーニング工程を含む。前記各工程は、それ自体一般的な工程であり、例えば、特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0088】前記静電潜像形成工程は、静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程である。前記トナー画像形成工程は、現像剤担体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程である。前記現像剤層としては、前記本発明の静電荷現像剤用トナーを含んでいば特に制限はない。前記転写工程は、前記トナー画像を転写体上に転写する工程である。前記クリーニング工程は、静電潜像担体上に残留する静電荷現像剤を除去する工程である。

【0089】本発明の画像形成方法においては、さらにリサイクル工程をも含む態様が好ましい。前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程において回収した静電荷現像剤用トナーを現像剤層に移す工程である。このリサイクル工程を含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

【0090】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において、着色剤の累積体積84%の粒径は、マイクロトラック（日機化学製、マイクロトラックUPA9340）を用いて測定した。また、樹脂粒子及びトナー粒子における樹脂のガラス転移点は、示差走査熱計（島津製作所社製、DSC-50）を用い、昇温速度3℃/分の条件下で測定した。

【0091】（実施例1）

—着色剤分散液（1）の調製—

マゼンタ顔料・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10 g（大日精化（株）製：C. I. ピグメント・レッド57；1）

アニオン界面活性剤・・・・・・・・・・・・・・ 1.5 g（第

24

一工業製薬社製：ネオゲンR）

イオン交換水・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 88.5 g

以上を混合し、溶解し、ヤンドミルを用いて2時間分散して着色剤（マゼンタ顔料）を分散させてなる着色剤分散液（1）を調製した。着色剤分散液（1）における着色剤の平均粒径は、300 nmであり、累積体積84%の粒径は、450 nmであった。

【0092】—樹脂粒子分散液（1）の調製—

スチレン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 370 g

nブチルアクリレート・・・・・・・・・・・・・・ 30 g

アクリル酸・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6 g

ドデカンチオール・・・・・・・・・・・・・・ 24 g

四酸化炭素・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4 g

以上を混合し、溶解したものを、非イオン界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニール400）6 g及びアニオン界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンR）10 gをイオン交換水50 gに溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム（高純度電化社製）4 gを

溶解したイオン交換水50 gを投入し、重量置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、次いで80℃のオープン上に放置して水分を除去することにより、平均粒径が155 nm、ガラス転移点が59℃、重量平均分子量（Mw）が12,000である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液（1）を調製した。

【0093】—樹脂粒子分散液（2）の調製—

スチレン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 280 g

nブチルアクリレート・・・・・・・・・・・・・・ 120 g

アクリル酸・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8 g

以上を混合し、溶解したものを、非イオン界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニール400）6 g及びアニオン界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンR）12 gをイオン交換水50 gに溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（東亜化学社製）3 gを溶解したイオン交換水50 gを投入し、重量置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、次いで80℃のオープン上に放置して水分を除去することにより、平均粒径が105 nm、ガラス転移点が53℃、重量平均分子量（Mw）が50,000である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液（2）を調製した。

【0094】＜集塵工程＞

着色剤分散液（1）・・・・・・・・・・・・・・ 50 g

樹脂粒子分散液（1）・・・・・・・・・・・・・・ 120 g

樹脂粒子分散液（2）・・・・・・・・・・・・・・ 80 g

カチオン界面活性剤・・・・・・・・・・・・・1.5g(花王(株)製:サニゾールB50)

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモナイザー(1KA社製:ウルトララックスT50)を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で48℃まで加熱した。得られた凝集粒子について、コールターカウンター(コールター社製、TA2型)を用いて測定すると、5.4μmであった。

【0095】<付着工程>

一付着粒子の調製

この凝集粒子分散液を48℃で30分間保持した後、この凝集粒子分散液中に、樹脂凝集粒子分散液としての樹脂粒子分散液(1)を徐々に60g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて50℃で1時間保持した。得られた付着粒子について、コールターカウンター(コールター社製、TA2型)を用いて測定すると、5.9μmであった。

【0096】<融合工程>ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製:ネオゲンR)3gを追加した後、攪拌を継続しながら97℃まで加熱し、4時間保持した。その後、冷却し、これを過し、イオン交換水で洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることにし、凝集粒子を得た。得られたトナー粒子について、コールターカウンター(コールター社製、TA2型)を用いて測定すると、5.9μmであった。

【0097】このトナー粒子の断面を電子顕微鏡で観察したところ、着色剤(マゼンタ顔料)の粒径は着色剤分散液(1)における着色剤(マゼンタ顔料)の平均粒径を保っており、該着色剤は該トナー粒子中に一様に分散していた。

【0098】-静電荷像再現像の製造-

得られた静電荷像再現用トナーと、フェライトにポリメチルメタクリレート(昭和化学(株)製、分子量9.5万)をコートしてなる平均粒径が50μmであるフェライトキャリアとを混合し、トナー濃度が8重量%である二成分系の荷電荷像再現像を作製した。

一画像形成-

この荷電荷像再現像を用い、画像形成装置(富士ゼロックス社製、A Color改機)にてOHP上に定着画像を形成し、該定着画像のHAZE値を測定したところ15%と十分な透明性を示し、該定着画像の再現用トナーを含む荷電荷像再現像は、光透過性、着色性に優れていた。

【0099】(比較例1)実施例1において、着色剤(マゼンタ顔料)の分散時間を2時間から1時間に代え、着色剤分散液(1)における着色剤(マゼンタ顔料)の平均粒径を300nmから500nmに代えた外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を製造し、OHPへの定着画像の形成を行い、該定着画像の評価を行ったところ、HAZE値は25%であり、透明性が悪化した。

(14)

特開平10-301333

光透過性が悪化し、また、凝集工程において凝集粒子中に取り込まれない粗大な着色剤(マゼンタ顔料)の存在により、凝集粒子分散液中に該着色剤(マゼンタ顔料)が遊離してしまい、トナー粒子中の着色剤(マゼンタ顔料)の濃度が低下し、着色性が低下する問題が生じた。

【0100】(比較例2)

一着色剤分散液(比較)の調製-

シアン顔料・・・・・・・・・・・・・10g(大田精化(株)製、Pigment Blue 15:3(銅フタロシアニン))

10

アニオン界面活性剤・・・・・・・・・・・・・1.5g(第一工業製薬社製:ネオゲンR)

イオン交換水・・・・・・・・・・・・・88.5g  
以上を混合し、溶解し、超音波分散機(日本精機製作所社製、RUS-600CCVP)を用いて5分間分散して着色剤(シアン顔料)を分散させてなる着色剤分散液(比較)を調製した。着色剤分散液(比較)における着色剤の平均粒径は、250nmであり、累積体積84%の粒径は、2000nmであった(なお、粒径分布のグラフは2つの山を有していた)。

20

【0101】実施例1において、着色剤分散液(1)を着色剤分散液(比較)に代えた外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を製造したところ、凝集工程において凝集粒子中に取り込まれない粗大な着色剤(シアン顔料)の存在により、凝集粒子分散液中に該着色剤(シアン顔料)が遊離してしまい、トナー粒子中の着色剤(シアン顔料)の濃度が極端に低下し、着色性が極端に低下する問題が生じた。

【0102】(実施例2)

一着色剤分散液(2)の調製-

シアン顔料・・・・・・・・・・・・・10g

30

(大田精化(株)製、銅フタロシアニン)

アニオン界面活性剤・・・・・・・・・・・・・1.5g

(第一工業製薬社製:ネオゲンR)

イオン交換水・・・・・・・・・・・・・88.5g

以上を混合し、溶解し、超音波分散機(日本精機製作所社製、RUS-600CCVP)を用いて20分間分散して着色剤(シアン顔料)を分散させてなる着色剤分散液(1)を調製した。着色剤分散液(1)における着色剤の平均粒径は、170nmであり、累積体積84%の粒径は、270nmであった。

40

【0103】一着色剤分散液(1)の調製-

フックス・・・・・・・・・・・・・600g

(三井石油化学(株)製、100Pフックス)

アニオン界面活性剤・・・・・・・・・・・・・25g

(第一工業製薬社製:ネオゲンR)

イオン交換水・・・・・・・・・・・・・1700g

以上を130℃に加熱して、攪拌によりブレ分散した後、圧力吐出ホモナイザー(両来商事(株)製、ゴリンホモナイザー)を用いて分散処理し、平均粒径

50



(15)

特開平10-301333

27

が170 nmである離型剤を分散させてなる離型剤分散液を調製した。

【0104】＜凝集工程＞

着色剤分散液 (2) ..... 50 g  
樹脂粒子分散液 (1) ..... 120 g  
樹脂粒子分散液 (2) ..... 80 g  
離型剤分散液 (1) ..... 50 g  
カチオン界面活性剤 ..... 1.8 g (花王  
(株) 製：サニールB50)

以上を丸型ステンレス製ガラスコに收容させ、ホモジナイザー (1 K A社製：ウルトラタックスT50) を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で48℃まで加熱した。得られた凝集粒子について、コールターカウンター (コールター社製、TA2型) を用いて測定すると、5.2 μmであった。

【0105】＜付着工程＞

一付着粒子の調製一

この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液 (1) を緩やかに60 μg追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて50℃で1時間保持した。得られた付着粒子について、コールターカウンター (コールター社製、TA2型) を用いて測定すると、5.8 μmであった。

【0106】＜飛上工程＞ここにアニオン性界面活性剤

(即ち工業製薬社製：ネオゲンR) 3 gを追加した後、攪拌を継続しながら97℃まで加熱し、4時間保持した。その後、冷却し、これをろ過し、イオン交換水で洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることにより凝集粒子を得た。得られたトナー粒子について、コールターカウンター (コールター社製、TA2型) を用いて測定すると、5.9 μmであった。

【0107】このトナー粒子の断面を電子顕微鏡で観察したところ、着色剤 (シアナ顔料) の粒径は、着色剤分散液 (2) における着色剤 (シアナ顔料) の平均粒径を保持しており、該着色剤は該トナー粒子中に一様に分散していた。

【0108】一静電荷現像剤の製造一

得られた静電荷現像剤用トナーと、実施例1で用いたフエライトキャリアとを混合し、トナー含量が8重量%である二成分系の静電荷現像剤を製作した。

一画像形成一

この静電荷現像剤を用い、画像形成装置 (富士ゼロックス社製、A Color改進黨機) にてOHP上に定着画像を形成し、該定着画像のHAZE値を測定したところ13%と十分な透明性を示し、該静電荷現像剤用トナーを含む静電荷現像剤は、光透過性、着色性に優れていた。

【0109】(実施例3)

一着色剤分散液 (3) の調製一

マゼンタ顔料 ..... 1 kg

28

(大日精化 (株) 製、ビグメント・レッド57:1)

アニオン界面活性剤 ..... 150 g

(第一工業製薬社製：ネオゲンR)

イオン交換水 ..... 9 kg

以上を混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー (株) スギノマシン製、HJP30006) を用いて約1時間分散して着色剤 (マゼンタ顔料) を分散させてなる着色剤分散液 (3) を調製した。着色剤分散液 (3) における着色剤 (マゼンタ顔料) の平均粒径は、150 nmであり、累積体積84%の粒径は、320 nmであった。

【0110】この着色剤分散液 (3) を用いて実施例1と同様にしてトナー粒子を製造し、実施例1と同様にして画像形成を行い、OHPへの定着画像を形成し、該定着画像のHAZE値を測定したところ10%と非常に良好な透明性を示し、該静電荷現像剤用トナーを含む静電荷現像剤は、光透過性、着色性に優れていた。また、TEMにより該静電荷現像剤用トナー粒子の断面を観察すると、着色剤 (マゼンタ顔料) は、着色剤分散液

(3) における着色剤 (マゼンタ顔料) の平均粒径を保持しており、該着色剤は、該静電荷現像剤用トナー粒子中に一様に分散していた。

【0111】(実施例4)

一着色剤分散液 (4) の調製一

マゼンタ顔料 ..... 1 kg (大

日精化 (株) 製、Q.1.ビグメント・レッド57:1 (h-tb

B))

アニオン界面活性剤 ..... 150 g (第一

工業製薬社製：ネオゲンR)

イオン交換水 ..... 9 kg

以上を混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー (株) スギノマシン製、HJP30006) を用いて約1時間分散して着色剤 (マゼンタ顔料) を分散させてなる着色剤分散液 (4) を調製した。着色剤分散液 (4) における着色剤 (マゼンタ顔料) の平均粒径は、150 nmであり、累積体積84%の粒径は、320 nmであった。

【0112】一着色剤分散液 (5) の調製一

マゼンタ顔料 ..... 1 kg (大

日精化 (株) 製、P. R. 122 (キナクリドンレ

ッド))

アニオン界面活性剤 ..... 150 g (第一

工業製薬社製：ネオゲンR)

イオン交換水 ..... 9 kg

以上を混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー (株) スギノマシン製、HJP30006) を用いて約30分間分散して着色剤 (マゼンタ顔料) を分散させてなる着色剤分散液 (5) を調製した。着色剤分散液 (5) における着色剤 (マゼンタ顔料) の平均粒径は、70 nmであり、累積体積84%の粒径は、240

29

nmであった。

【0113】実施例1において、着色剤分散液(1)を、これらの着色剤分散液(4)及び(5)をそれぞれ2.5gづつ用いたものに代えた外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を製造し、実施例1と同様にして画像形成を行い、OHPへの定着画像を形成したところ、C.I.ピグメント・レッド57:1 (M-360)とP.R. 122 (キナクリドンレッド)との2種のマゼンタ顔料の中間色が得られ、また、測定着画像のH A Zも値を測定したところ12%と非常に良好な透明性を示し、該静電荷像用トナーを含む静電荷像現像剤は、光透過性、着色性に優れていた。

【0114】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における様々な問題を解決することができる。また、本発明によると、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、特に光透過性、着色性に優れ、高画質と高信頼性を満足する静電荷像用トナー及び該静電荷

(16)

特開平10-301333

30

像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供することができる。また、本発明によると、転写効率が高く、トナー消費量が少なく、しかも寿命の長い二成分系の静電荷像現像剤に好適な静電荷像用トナーを提供することができる。また、本発明によると、着色剤や離型剤等の遊離を招くことなく、前記諸特性に優れた静電荷像用トナーを容易にかつ簡便に製造し得る静電荷像用トナーの製造方法、及び該静電荷像用トナーの製造方法に好適に用いられる、着色剤の分散性に優れた着色剤分散液を提供することができる。また、本発明によると、紙上及びOHPで高彩度のフルカラー画像を容易にかつ簡便に形成することのできる画像形成方法を提供することができる。更に、本発明によると、クリーナーから回収されたトナーを再使用する、いわゆるトナーリサイクルシステムにおいても適性が高く、光透過性、着色性に優れた高画質を得ることができる画像形成方法を提供することができる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 源 訪 郎 正明  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 佐藤 修二  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 角倉 康夫  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

- (72)発明者 庄子 毅  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 森尻 久雄  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 朝長 淳一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内